

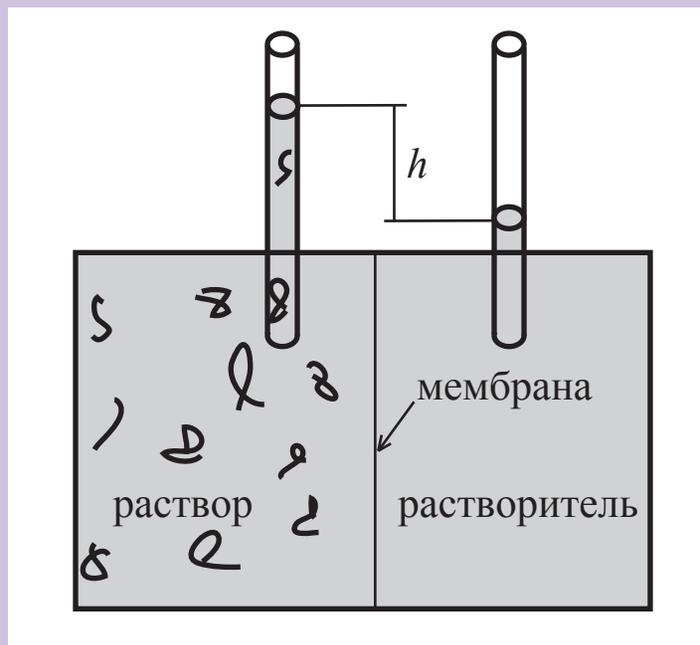
Методы характеризации и исследования полимеров.

Содержание.

1. Осмометрия.
2. Вискозиметрия (измерение вязкости).
3. Упругое и неупругое светорассеяние.
4. Гель-проникающая хроматография.
5. Атомно-силовая микроскопия.
6. Компьютерное моделирование.

Осмометрия разбавленных растворов полимеров.

Рассмотрим раствор, находящийся в состоянии **частичного равновесия** с чистым растворителем, так что обмен молекулами растворителя происходит свободно, в то время как молекулы полимера не могут покинуть раствор (см. рисунок). Тогда **давление** с двух сторон мембраны будет **различным**. **Избыточное давление** в растворе называется **осмотическим давлением** и измеряется в экспериментах по осмометрии.



В пределе низкой концентрации полимера осмотическое давление подчиняется **закону ван'т Гоффа**:

$$\Pi = RT \frac{\rho}{M}$$

где $R = kN_A = 8.31 \text{ J}/(\text{mol K})$ - универсальная газовая постоянная. Этот закон позволяет измерить молярную массу полимера.

Осмометрия полимерных растворов. Измерение молекулярной массы.

Рассмотрим теперь случай полидисперсного образца.
Тогда закон ван'т Гоффа переписывается в виде:

$$\Pi = RT \sum \frac{\rho_i}{M_i} = RT \sum c_i = RT \frac{\rho}{M_n}$$

где M_i, ρ_i, c_i - молекулярная масса, плотность и концентрация i -й фракции цепей образца, соответственно. Напомним, что $M_n = \sum \rho_i / \sum c_i = \rho / \sum c_i$ называется **среднечисловой степенью полимеризации** образца.

Таким образом, получаем

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \frac{\Pi}{\rho} = \frac{RT}{M_n}$$

т.е., мы можем измерить среднечисловую степень полимеризации образца, измеряя осмотическое давление разбавленного раствора в пределе очень низких концентраций.

Измерение второго вириального коэффициента.

Закон ван'т-Гоффа можно рассматривать как обрезанное на первом члене разложение осмотического давления в ряд по степеням плотности (**вириальное разложение**):

$$\frac{\Pi}{RT} = \frac{\rho}{M_n} + A_2 \rho^2 + A_3 \rho^3 + \dots$$

где A_2, A_3, \dots - (правильным образом усредненные) второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты клубков. Обратите внимание на различие между этим коэффициентом и **вириальными коэффициентами одиночных мономерных звеньев**, введенными на предыдущей лекции. В частности, в пределе слабых взаимодействий $A_2 \sim N^2 B$, где B - второй вириальный коэффициент звеньев. Для полидисперсного образца

$$A_2 = \frac{1}{\rho^2} \sum_{i,j} \rho_i \rho_j A_{ij}^{(2)}$$

где $A_{ij}^{(2)}$ - вторые вириальные коэффициенты, описывающие взаимодействие i -ой и j -ой фракций.

Осмометрия полимерных растворов. Выводы.

$$\frac{\Pi}{\rho RT} = \frac{1}{M_n} + A_2\rho + \dots$$

Итак, в экспериментах по осмометрии измеряется отношение $\Pi/\rho RT$ в зависимости от плотности полимера в растворе ρ . Экстраполируя эту зависимость на нулевую концентрацию, получем обратную среднечисловую молекулярную массу образца. Наклон кривой в точке $\rho = 0$ равен второму вириальному коэффициенту взаимодействия клубков.

Вязкость разбавленных полимерных растворов.

Величины, об измерении которых мы будем говорить, - это не собственно вязкость η , а так называемая относительная вязкость $\eta_s = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ (здесь η_0 - вязкость чистого растворителя) и характеристическая вязкость $[\eta] = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \rho$, где ρ - плотность полимера в растворе.

От чего зависят эти величины и каких значений для них можно ожидать? Для раствора непроницаемых шарообразных частиц радиуса R известна формула Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\Phi),$$

где Φ - объемная доля частиц в растворе. Если каждый шарик имеет молекулярную массу $M = mN$ (состоит из N частиц молекулярной массы m), и плотность шариков в растворе равна ρ , получаем

$$\Phi = \frac{N_A \rho}{mN} \frac{4\pi}{3} R^3 = \frac{\rho N_A}{M} \frac{4\pi}{3} R^3, \quad \text{где } N_A \text{ - число Авогадро.}$$

Вязкость разбавленных полимерных растворов.

Таким образом, имеем

$$[\eta] = 2.5 \frac{\Phi}{\rho} = \frac{10\pi}{3} \frac{R^3 N_A}{M}$$

Для **плотных шаров** $N \sim R^3$ и $[\eta]$ не зависит от размера частиц. Измерение вязкости в этом случае не принесет дополнительной информации. Действительно, например, для глобулярных белков всегда $[\eta] \approx 4 \text{ cm}^3/\text{g}$ независимо от размера глобулы.

С другой стороны, полимерные клубки - очень рыхлые объекты:

$$N/R^3 \sim N/\alpha^3 R_0^3 \sim \alpha^{-3} N^{-1/2} a^{-3}$$

Если предположить, что клубки тем не менее двигаются как целое, вместе с заключенным внутри растворителем (так называемое **предположение непротекания**), формула Эйнштейна остается справедливой. Тогда

$$[\eta] = \frac{10\pi}{3} \frac{R^3 N_A}{mN} \sim \alpha^3 N^{1/2} a^3$$

т.е., для клубков зависимость от N нетривиальна. Следовательно, измеряя $[\eta]$ можно получить информацию о размере клубков.

Вязкость разбавленных полимерных растворов.

Так же, как и в случае с осмотическим давлением, вязкость как функцию плотности можно разложить в **ряд по степеням концентрации**. В результате получаем так называемое **уравнение Хаггинса**:

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s \rho} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \rho + \dots$$

где k_H - постоянная Хаггинса. Тот же результат может быть переписан в форме, известной как **уравнение Крамера**

$$\frac{\ln(\eta/\eta_s)}{\rho} = \frac{1}{\rho} \ln(1 + [\eta]\rho + k_H [\eta]^2 \rho^2 + \dots) = [\eta] + \left(k_H - \frac{1}{2}\right) [\eta]^2 \rho + \dots$$

На практике при определении характеристической вязкости используют оба эти уравнения. Когда оба они дают одинаковый результат для характеристической вязкости, старшими коэффициентам разложения можно пренебречь. Если результаты отличаются, требуется провести измерения при более низкой концентрации.

Что можно измерить в экспериментах по визкозиметрии?

1. В Θ -точке имеем

$$[\eta]_{\Theta} = \text{const} \frac{R_0^3}{N} = 6\Phi_0 \frac{\langle S^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \quad (\text{закон Флори-Фокса})$$

где константа $\Phi_0 = 2.84 \times 10^{21}$, если $[\eta]$ выражена в дл/г.

Отсюда, если известно M (скажем, из светорассеяния или хроматографии), можно определить $\langle S^2 \rangle_0$, и, таким образом, вычислить длину куновского сегмента l :

$$l = 6 \langle S^2 \rangle_0 / L$$

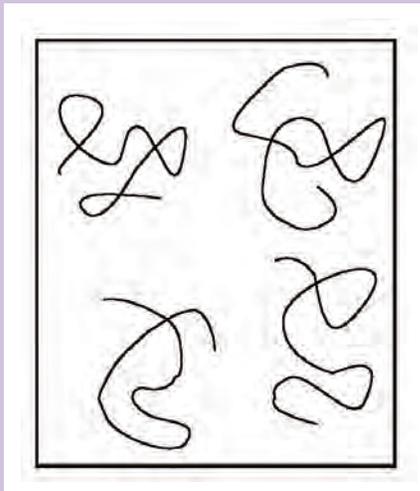
С другой стороны, если известно l , можно определить молекулярную массу M .

2. Определяя $[\eta]_{\Theta}$ и $[\eta]$ в хорошем растворителе, можно вычислить коэффициент набухания клубка:

$$\alpha = ([\eta]/[\eta]_{\Theta})^{1/3}$$

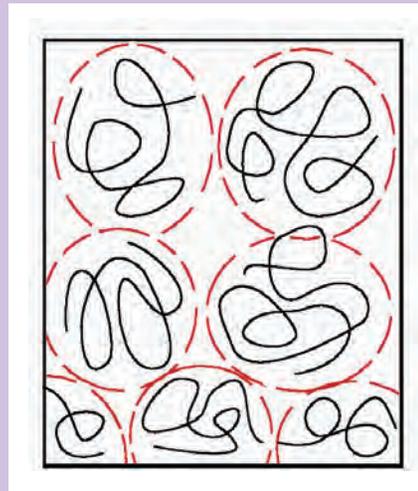
Что можно измерить в экспериментах по визкозиметрии?

3. Еще одна важная характеристика полимерных клубков, которую можно измерить в экспериментах по визкозиметрии - это **концентрация перекрывания клубков c^*** :



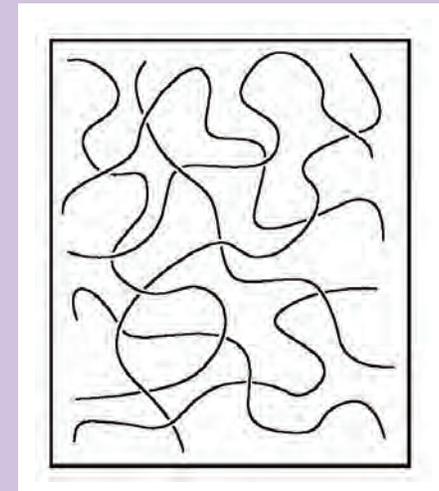
$$c < c^*$$

разбавленный раствор



$$c = c^*$$

концентрация перекрывания



$$c > c^*$$

полуразбавленный раствор

Если концентрация равна концентрации перекрывания c^* , среднее число мономеров в единице объема раствора равно среднему числу мономеров в единице объема клубка:

$$c^* \sim N/R^3 \sim \alpha^{-3} N^{-1/2} a^{-3}$$

Поэтому, имеем $c^* [\eta] \sim 1$. Обычно считают, что

$$c^* = [\eta]^{-1}$$

Что можно измерить в экспериментах по визкозиметрии?

4. В Θ -точке $[\eta] \sim R^3/M \sim M^{3/2}/M$.

Другими словами, можно написать $[\eta] = KM^{1/2}$, где K - некоторый коэффициент пропорциональности

В **хорошем растворителе** $[\eta] \sim \alpha^3 M^{1/2} \sim M^{3/10} M^{1/2} \sim M^{4/5}$, т.е. $[\eta] = K'M^{4/5}$, где K' - некоторый другой коэффициент пропорциональности. Итак, вообще говоря,

$$[\eta] = KM^a$$

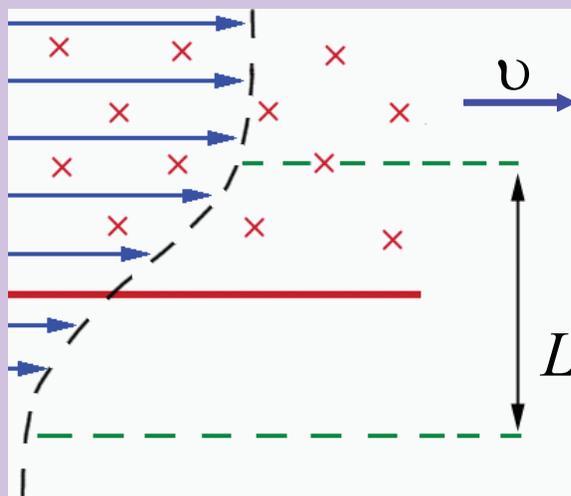
Это утверждение называется уравнением Марка-Куна-Хаувинка.

Важность этого уравнения для эксперимента связана с тем, что оно позволяет определять качество растворителя для неизвестно полимера, проводя ряд измерений вязкости для различных молекулярных масс M и определяя величину a .

Предположение непротекания.

Остановимся более подробно на предположении о том, что **клубки непротекаемы**. Внимательный анализ показывает, что это предположение всегда верно для **достаточно длинных цепей**.

Действительно, рассмотрим систему точечных препятствий концентрации c , движущуюся сквозь жидкость со скоростью u . В верхней полуплоскости жидкость движется вместе с препятствиями, в нижней она неподвижна.



Система препятствий в верхней полуплоскости движется вправо со скоростью u .

Характерная “глубина протекания” L , на которой спадает скорость, равна $L = (\eta / c\xi)^{1/2}$, где η - вязкость жидкости, а ξ - коэффициент трения на одном препятствии.

Предположение непротекания.

Предположим теперь, что препятствия - это мономерные звенья **полимерного клубка**. Тогда

$$c \sim \alpha^{-3} N^{-1/2} a^{-3}$$

И для глубины проникновения имеем

$$L = (\eta/c\xi)^{1/2} \sim (\eta\alpha^3 N^{1/2} a^3 / \xi)^{1/2}$$

В частности, в **Θ -растворителе**

$$L \sim (\eta a^3 / \xi)^{1/2} N^{1/4} \ll R \sim aN^{1/2}$$

В **хорошем растворителе**

$$L \sim (\eta a^3 / \xi)^{1/2} N^{2/5} \ll R \sim aN^{3/5}$$

В обоих случаях величина L намного меньше размера клубка R (для больших N), что обеспечивает применимость гипотезы непротекания. Противоположный предел (полное протекание) осуществляется только для коротких и достаточно жестких цепей.

Упругое рассеяние света на разбавленных растворах полимеров.

Широко известно, что все вещества (в т.ч. и чистые) рассеивают свет из-за **флуктуаций плотности**.

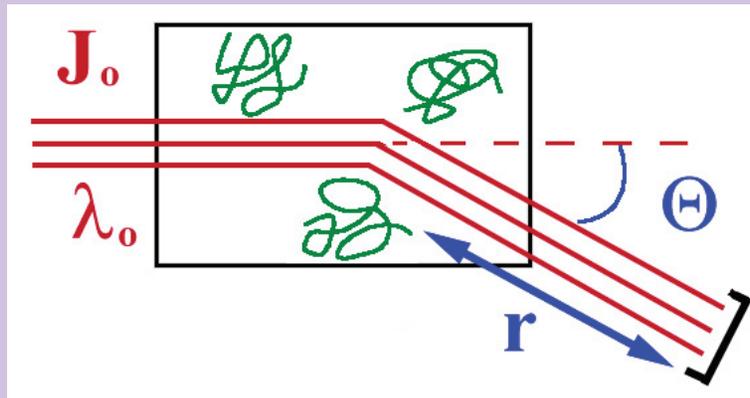
Если в растворителе находятся полимерные клубки, дополнительно возникает другой тип рассеяния - рассеяние на **флуктуациях концентрации полимера**.

Этот дополнительный вклад приводит к **избыточному рассеянию**; измеряя это рассеяние, можно получить содержательные данные о свойствах клубков, и именно о нем пойдет речь ниже.

В этом разделе мы обсуждаем **упругое** (рэлеевское) рассеяние света (т.е. рассеяние без изменения частоты рассеянного света) на **разбавленных** растворах полимерных клубков.

Упругое рассеяние света на разбавленных растворах полимеров.

Пусть падающий пучок света интенсивности J_0 с длиной волны λ_0 проходит сквозь разбавленный раствор полимера.



Детектор расположен на расстоянии r от рассеивающей ячейки в направлении т.н. угла рассеяния Θ . Измеряемая величина в таком эксперименте - интенсивность рассеянного света $J(\Theta)$.

Размер клубка $R \sim N^{1/2}a$ обычно не превышает 100нм и, следовательно, он намного меньше, чем длина волны падающего света λ_0 . Поэтому в первом приближении клубок можно рассматривать как точечный рассеиватель.

Упругое рассеяние света на точечных рассеивающих центрах.

Рассеяние обычного неполяризованного света на точечных рассеивающих центрах было исследовано лордом Рэлеем. Им был получен следующий результат для интенсивности рассеянного света:

$$J = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 c_0 V J_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

где c_0 - концентрации рассеивателей (клубков), V - величина рассеивающего объема, α - поляризуемость клубка, определяемая как $\vec{P} = \alpha \vec{E}$; где \vec{P} - дипольный момент, который клубок приобретает во внешнем поле \vec{E}).

Экспериментальные данные как правило выражаются в терминах приведенной интенсивности рассеяния

$$I = \frac{J}{J_0} \frac{r^2}{V} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 c_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

Величина I определена так, чтобы не зависеть от параметров экспериментальной установки.

Упругое рассеяние света на точечных рассеивающих центрах.

Для полимерных рассеивателей нам, как правило, известна не c_0 , а масса полимера в единице объема ρ , $c_0 = \rho N_A / M$, где M - молекулярная масса полимера, N_A - число Авогадро.

Поэтому,

$$I = \frac{J}{J_0} \frac{r^2}{V} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \frac{\alpha^2 \rho N_A}{M} \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

Далее, поляризуемость α может быть напрямую выражена через изменение коэффициента преломления раствора n при добавлении в него полимера:

$$\alpha = \frac{n_0 M}{2\pi N_A} \frac{\partial n}{\partial \rho}$$

где n_0 - коэффициент преломления чистого раствора. Величина $\partial n / \partial \rho$ для заданной системы полимер-растворитель может быть измерена напрямую. Итак,

$$I = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2 \rho M \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

Упругое рассеяние света.

Измерение молекулярной массы.

Перепишем теперь последнюю формулу в виде

$$I = H \rho M \frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$$

где $H = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)^2$ - так называемая **оптическая постоянная**

раствора. Она зависит только от пары полимер-растворитель, но не от молекулярной массы или концентрации растворенного полимера.

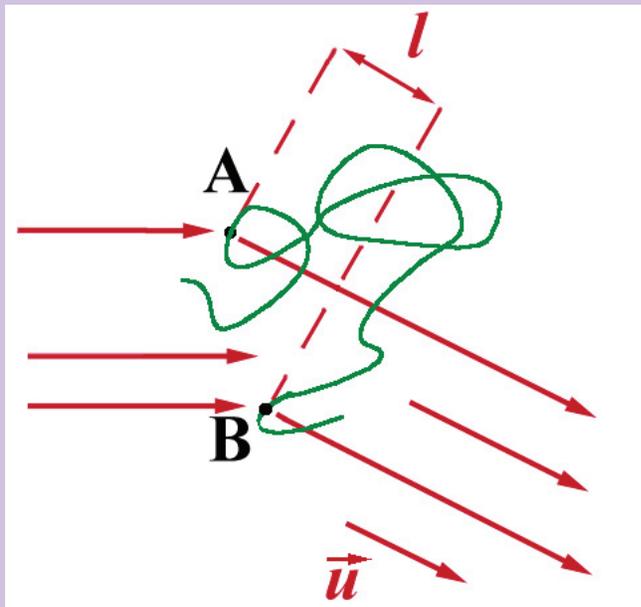
Таким образом, измеряя $I(\theta)$, можно определить молекулярную массу растворенного полимера. Например, пусть $I(90^\circ)$ - интенсивность рассеяния на угол $\theta = 90^\circ$, тогда

$$M = 2I(90^\circ) / H \rho$$

Физически, в чем причина возможности измерения M в экспериментах по рассеянию? Величина I пропорциональна числу рассеивателей ($\sim 1/M$, рассеяние на разных клубков не когерентно) и **квадрату** поляризуемости ($\sim M^2$, рассеяние на звеньев одного клубка когерентно), следовательно $I \sim M$.

Упругое рассеяние света на неточечных объектах.

Заметим теперь, что хотя мы и игнорировали этот факт в предыдущем разделе, полимерный клубок в действительности - не точечный объект. Для размеров клубка более $R > \lambda/20$ деструктивная интерференция света, рассеянного разными мономерами, становится доступна экспериментальному измерению. Эта интерференция зависит от размера клубка R , поэтому эксперименты по рассеянию позволяют его измерить.



Волны, рассеянные на мономерных звеньях **A** и **B** в направлении единичного вектора u сдвинуты по фазе друг относительно друга из-за наличия разности хода l . Если $l \ll \lambda$, этот сдвиг фазы мал, но тем не менее он приводит к уменьшению I из-за деструктивной интерференции. Этот эффект увеличивается с ростом θ .

Упругое рассеяние света. Форм-фактор.

Из теории рассеяния мы знаем, что

$$I(\theta) = I(0) \frac{1}{N^2} \left\langle \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right|^2 \right\rangle = \frac{I(0)}{N^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \exp\{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_l)\} \right\rangle$$

где $I(0)$ - интенсивность света, рассеянного в направлении $\theta = 0^\circ$ (задаваемое формулой, которая обсуждалась выше), и

$$\vec{k} = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \vec{u} -$$

волновой вектор рассеяния (\vec{u} - это единичный вектор в направлении рассеянной волны).

Отношение $P(\theta) = \frac{I(\theta)}{I(0)}$ зависит от свойств рассеивающего объекта, но не от деталей экспериментальной установки. Оно называется **форм-фактором** рассеивающего объекта. Его можно как непосредственно измерить, так и вычислить, исходя из тех или иных теоретических моделей полимера, точность которых можно оценить при сравнении с экспериментом.

Упругое рассеяние света. Форм-фактор идеальной цепи.

В модели бусинок на нити форм-фактор идеальной цепи длины N может быть легко вычислен (впервые это сделал П. Дебай в 1946 г), результат называется **функцией Дебая**:

$$P(k) = \frac{2}{Q^4} (\exp(-Q^2) - 1 + Q^2)$$

где $Q = k (\langle S^2 \rangle)^{1/2}$ и $\langle S^2 \rangle$ - **среднеквадратичный радиус инерции** полимерного клубка.

В большинстве экспериментов по рассеянию видимого света $Q \ll 1$ и можно разложить $P(k)$ по степеням Q :

$$P(k) = 1 - \langle S^2 \rangle k^2 / 3$$

Итак, в экспериментах по упругому светорассеянию можно определить радиус инерции цепи.

Упругое рассеяние света.

Форм-фактор при больших Q .

Исследование предела больших Q в экспериментах по рассеянию видимого света невозможно. Однако, в **малоугловом рентгеновском рассеянии** векторы рассеяния намного больше и области $Q \sim 1$ и $Q \gg 1$ становятся доступны для исследования. В пределе $Q \gg 1$ функция Дебая имеет асимптотику $P(k) \sim \frac{1}{Q^2} \quad Q \gg 1$

Обычно результаты измерений на больших векторах рассеяния представляют в виде диаграмм Зимма, т.е. графиков зависимости обратного форм-фактора P^{-1} от Q^2 .

Можно показать, что для произвольного **фрактального объекта** размер которого зависит от массы как $R \sim M^{\nu}$, на больших волновых векторах форм-фактор спадает как $P(k) \sim Q^{-1/\nu}$.

Потому, для полимерных цепей в хорошем растворителе

$$P(k) \sim Q^{-5/3} \quad Q \gg 1$$

Замечание: все указанные асимптотики имеют смысл только при $k \ll a^{-1}$, на более коротких масштабах модель бусин на нити не работает, и цепь перестает быть фрактальным объектом.

Упругое рассеяние света. Выводы.

Таким образом, можно заключить, что:

1. Измеряя рассеяние света на конкретный фиксированный угол, можно получить молекулярную массу рассеивающих полимерных цепей M .
2. Измеряя угловую зависимость интенсивности рассеянного света, можно получить средний радиус инерции клубков $\langle S^2 \rangle$.
3. Исследуя асимптотическое поведение угловой зависимости на больших волновых векторах (с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния или рассеяния медленных нейтронов), можно оценить качество растворителя и измерить критический индекс ν .

Неупругое рассеяние света.

Вообще говоря, длина волны рассеяного света не всегда совпадает с длиной волны падающего пучка, из-за эффекта Доплера при рассеянии на **движущихся рассеивателях**. Метод **неупругого светорассеяния** состоит в измерении не только интенсивности, но и спектра частот рассеянного света. Падающий свет в этом методе должен обязательно быть строго **монохроматическим** (мы используем обозначения I_0 , ω_0 и λ_0 , соответственно, для приведенной интенсивности, частоты и длины волны падающего лазерного луча).

Из теории рассеяния известно, что неупругое светорассеяние связано с **динамикой флуктуаций плотности**. Конкретнее, интенсивность рассеянного света пропорциональна **преобразованию Фурье** от так называемого **динамического структурного фактора**, т.е. среднего произведения флуктуаций плотности в разных точках в разные моменты времени.

Неупругое рассеяние света.

Более формально, интенсивность $I_\theta(\omega_0 + \omega)$ света частоты $\omega_0 + \omega$ рассеянного на угол θ равна

$$I_\theta(\omega_0 + \omega) = \frac{I_0}{2\pi} \int dt \exp(i\omega t) \int d^3r \exp(i\vec{k}\vec{r}) \langle \delta c(0,0) \delta c(\vec{r},t) \rangle$$

где \vec{k} - волновой вектор рассеяния, а $\langle \delta c(0,0) \delta c(\vec{r},t) \rangle$ - вышеупомянутый динамический структурный фактор раствора, наконец, $\delta c(\vec{r},t) = c(\vec{r},t) - c_0$ - это отклонение концентрации полимера в точке \vec{r} в момент времени t от ее среднего значения. Исследуя рассеяние при заданном θ (т.е, фиксированном $k = |\vec{k}|$), мы изучаем динамику полимерных цепей на длинах порядка $\lambda \sim k^{-1}$.

Поэтому исследование рассеяния на $Q = kR > 1$ дает информацию о внутрицепных движениях. Это условие, напомним, выполнимо только в **рентгеновском и нейтронном рассеянии**.

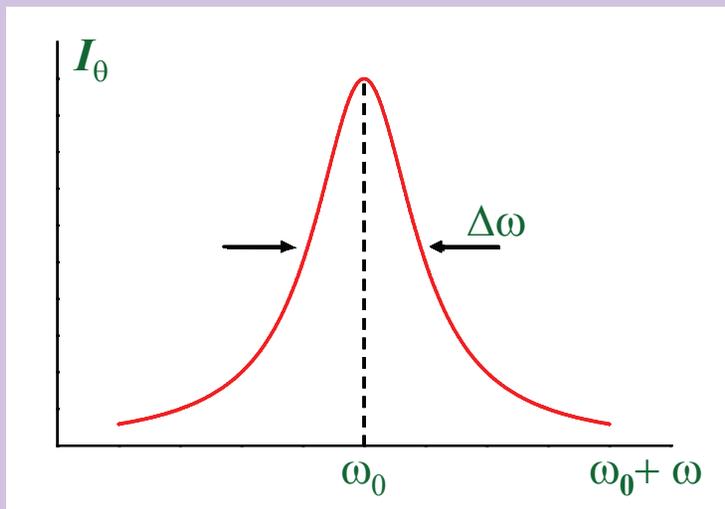
При рассеянии **видимого света** произведение kR всегда **намного меньше единицы**. Соответственно, интенсивность рассеянного света определяется **движением клубков как целого**.

Неупругое рассеяние света. Измерение коэффициента диффузии.

В пределе $kR \ll 1$ клубки можно рассматривать как точечные рассеиватели, движущиеся с коэффициентом диффузии D . Концентрация клубков $c(\vec{r}, t)$ удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\Delta c(\vec{r}, t) \quad \text{где} \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Преобразование Фурье от решения уравнения диффузии дает так называемый закон Лоренца:



$$I_\theta(\omega_0 + \omega) = I_0 \frac{Dk^2}{(Dk^2)^2 + \omega^2}$$

Кривая Лоренца:

спектр света рассеянного на угол θ

Неупругое рассеяние света.

Измерение коэффициента диффузии.

Характерная ширина кривой Лоренца $\Delta\omega \sim Dk^2$

Таким образом, измеряя спектр рассеянного света, можно измерить коэффициент диффузии клубков, D .

Каких значений мы ожидаем для величины D ? Если мы рассматриваем клубки как **непроницаемые сферы** радиуса R (ср. с предположением непротекания), то

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (\text{формула Эйнштейна-Стокса})$$

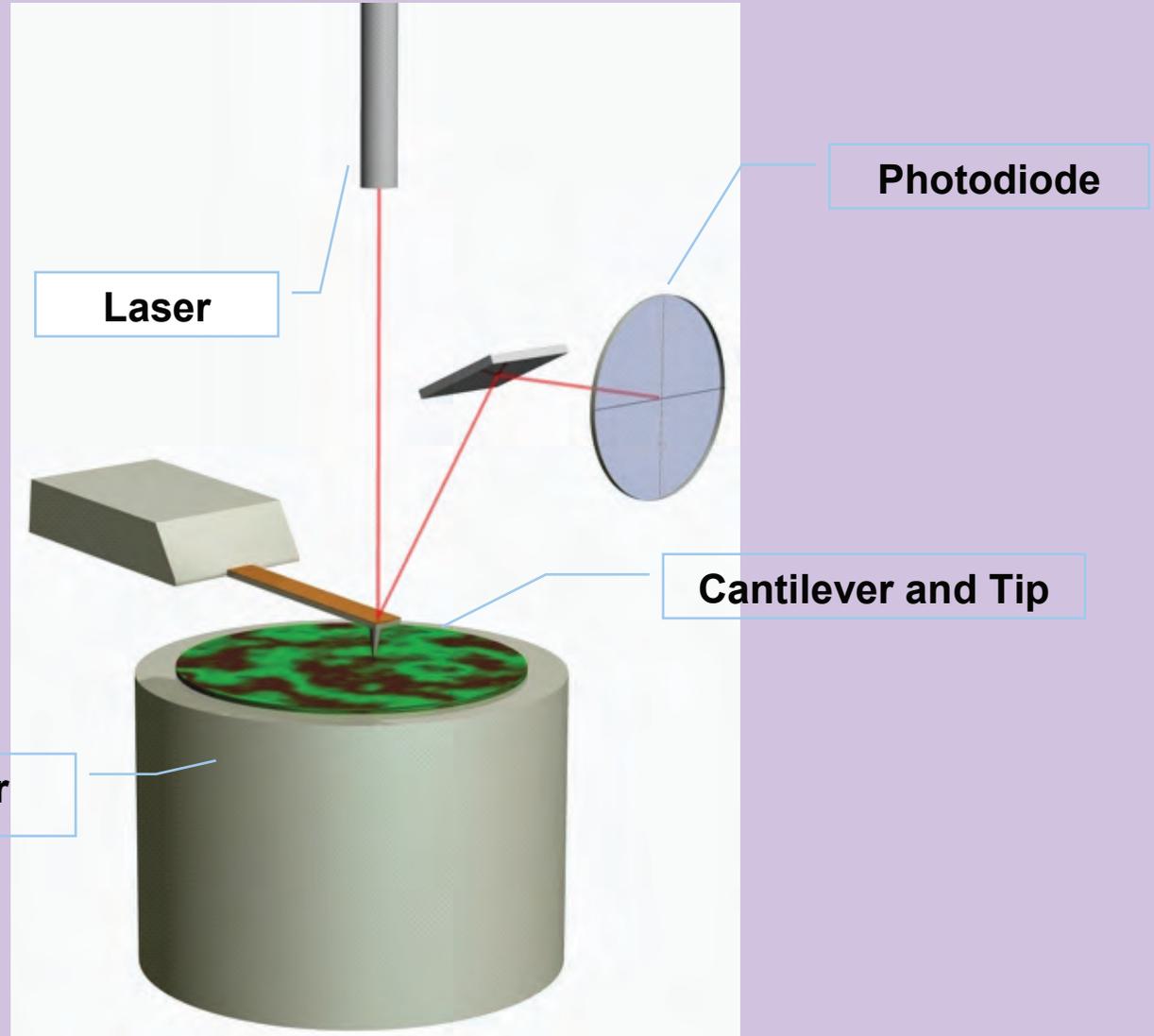
где η - вязкость растворителя. Итак, измерение D позволяет определить R . Это **более точный метод** измерения размера полимерных клубков, чем упругое рассеяние света. Детальный анализ показывает, однако, что таким образом определяется так называемый **гидродинамический радиус клубков**

$$R_H^{-1} = \frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_{i,j=1, i \neq j}^N |r_{ij}|^{-1} \right\rangle$$

который отличается от среднего радиуса инерции и среднего расстояния между концами цепи на некоторую числовую константу.

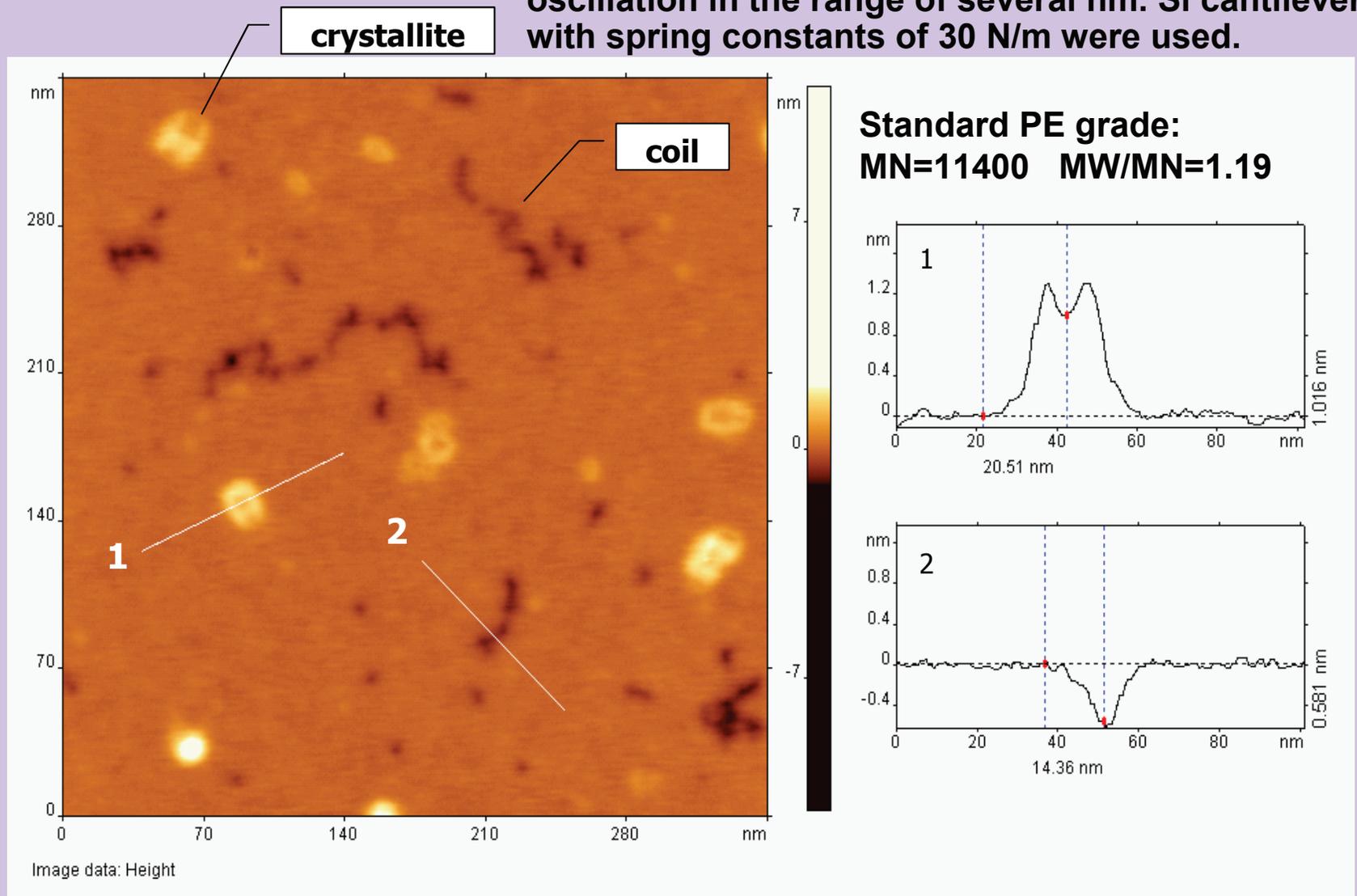
Atomic Force Microscopy.

Atomic force microscope

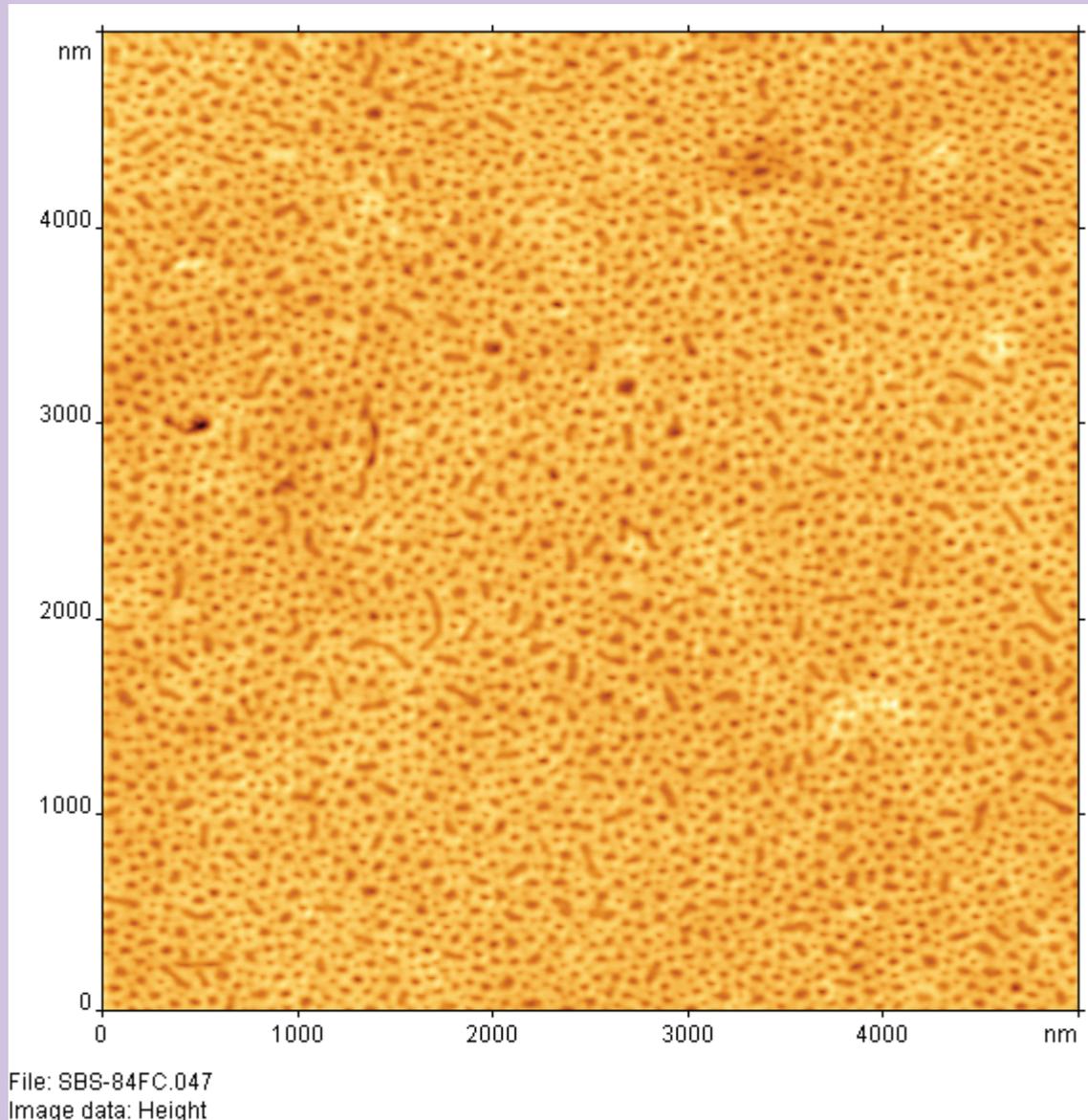


AFM Observation of Single Poly(ethylene) Molecules

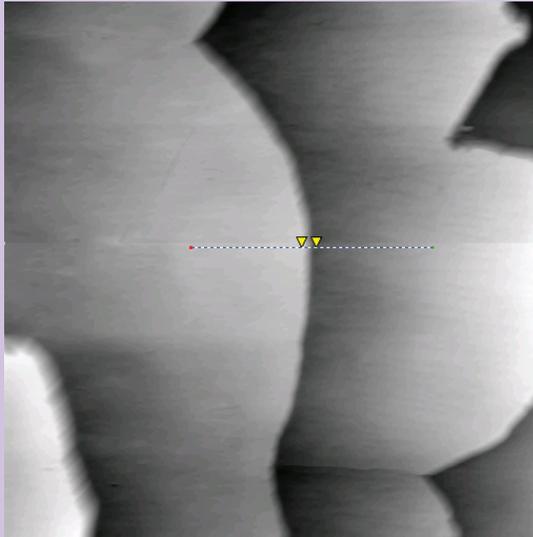
◆ AFM images were recorded in tapping mode at ambient conditions with low amplitudes of probe oscillation in the range of several nm. Si cantilevers with spring constants of 30 N/m were used.



Polybutadiene-polystyrene block copolymers

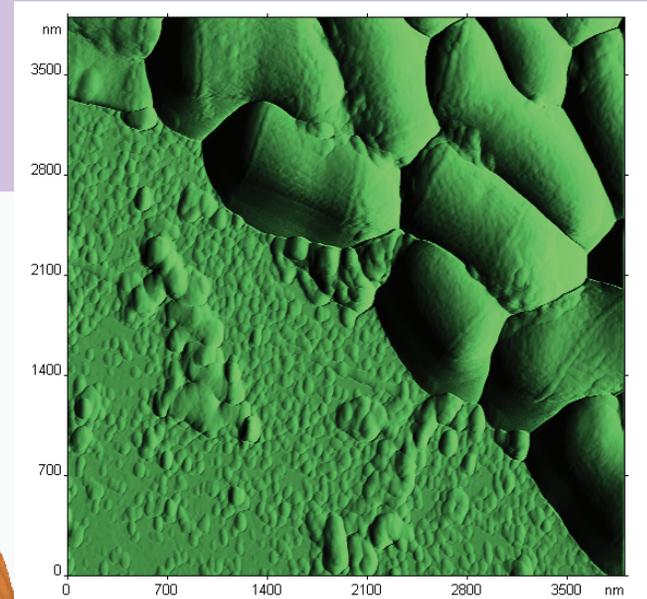
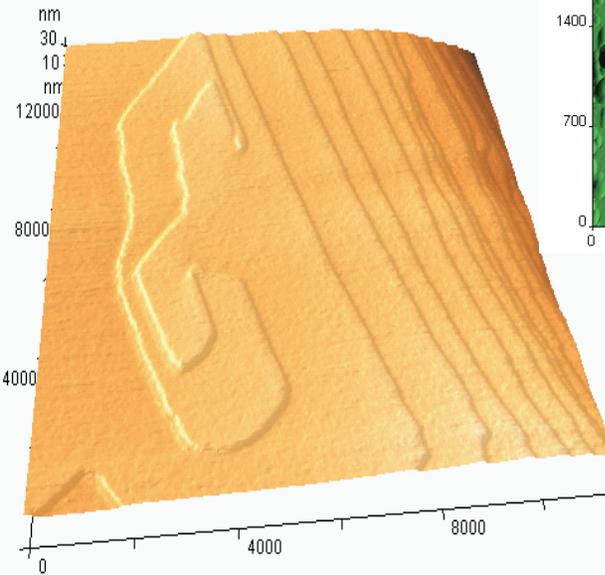


Scanning Probe Microscopy of Biopolymers: 3D Visualization.

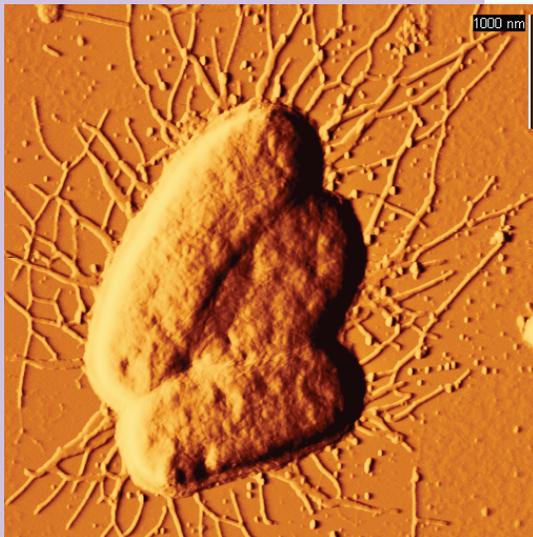


Human hair

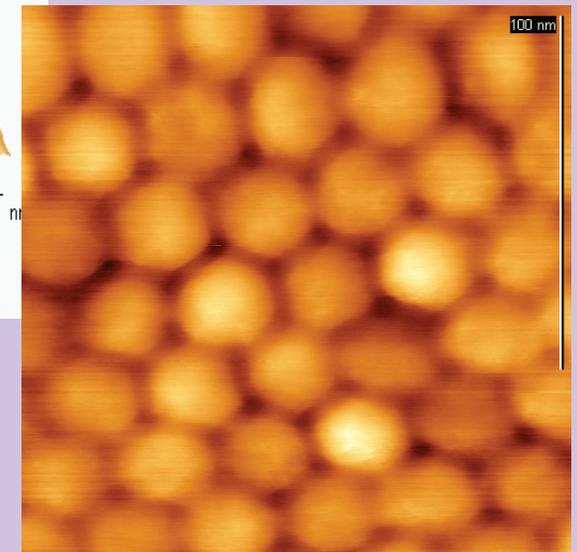
**Lysozyme
protein crystal**



Helicobacter pilory



Escherichia coli



Plant virus